

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-167474

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

B05D 1/26
B05D 3/00
G11B 5/842

(21)Application number : 10-348680

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.1998

(72)Inventor : TOMARU MIKIO

TAKAHASHI SHINSUKE

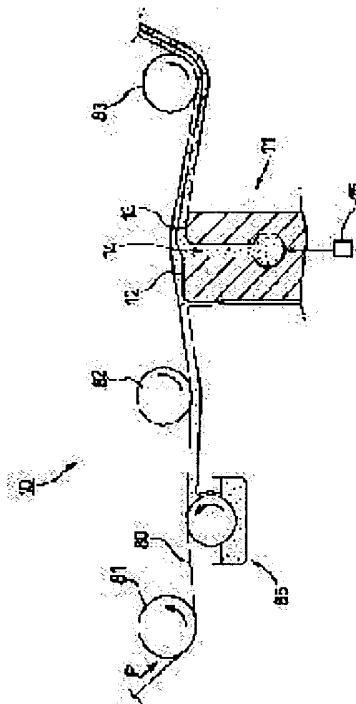
SHIBATA TOKUO

(54) COATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating method by which ≥ 2 layers of thin coating films are formed at a high speed on a flexible substrate without roughening the coating film surface when the film is dried.

SOLUTION: A coating soln. for a lower layer is first applied in excess on a flexible substrate 80 by using a lower layer coater 85 arranged on the upstream side. In this case, the coating soln. with a stationary viscosity controlled to ≥ 1 P and a viscosity at 10,000 sec⁻¹ shear rate to ≤ 50 cP is used. Subsequently, the excess of the coating soln. for the lower layer is scraped off by an upper layer coater 11 to form the lower layer, and a coating soln. for the upper layer is applied on the lower layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The extrusion-die spreading head which has two or more doctor edge sides is forced on the flexible base material it runs by being constructed across between pass rollers. It is the method of application which applies the coating liquid breathed out from a slit. In the upstream of said spreading head The coating liquid for lower layers which adjusted viscosity [in / for quiescence viscosity / more than 1P and shear-rate 10000sec-1] to 50 or less cPs is superfluously applied to said support surface. The method of application characterized by applying the coating liquid for the upper layers breathed out from said slit on the lower layer concerned while failing to scratch a part for the excess of said coating liquid for lower layers and forming a lower layer with said spreading head.

[Claim 2] The method of application according to claim 1 characterized by adjusting each coating liquid so that the difference of the viscosity in shear-rate 10000sec-1 of each coating liquid of the adjoining layer may be set to less than 10 cPs.

[Claim 3] The method of application according to claim 1 or 2 characterized by a part of doctor edge side [at least] of the downstream projecting from the tangent drawn towards the peripheral surface in contact with said base material of the pass roller located immediately after the downstream of the spreading head concerned from the down-stream edge of the doctor edge side of the maximum upstream in said spreading head.

[Claim 4] The method of application according to claim 1 to 3 characterized by being so large that it having the curved surface of the doctor edge side in said spreading head **** to said base material side, respectively and the radius-of-curvature minimum value of the curved surface in each doctor edge side going to the doctor edge side of the downstream.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the method of application suitable for forming the paint film of two or more layers on the flexible base material it runs at high speed, in order to manufacture optical film, such as a magnetic-recording medium, photosensitive material, an electronic ingredient, a spreading mold cell, and acid resisting, a polish tape, the information recording paper, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The technique which uses an extrusion-die coater and forms simultaneously the thin paint film of two or more layers on the flexible base material which consists of plastics etc. at high speed is indicated by JP,2581975,B, JP,5-212337,A, etc.

[0003] However, with the technique indicated by these official reports, when thickness of the paint film of the lowest layer was set to 10 micrometers or less by the damp or wet condition, the air (company air) which moves in connection with the base material it runs might invade into the paint film, and spreading nonuniformity might occur. Moreover, in order to form a thin paint film with the technique indicated by said official report, when the edge side and the flexible base material of a spreading head were made to approach, the foreign matter which had adhered on the surface of the base material mixed into coating liquid, or the base material was shaved by the edge side, the shaving powder mixed into coating liquid, and there was a case where spreading failure of a spreading stripe etc. occurred.

[0004] On the other hand, the technique which applies coating liquid to a base material is indicated by JP,2601367,B and JP,6-134380,A, applying to a base material the under coat liquid of the hypoviscosity which makes a solvent a subject in the upstream of a spreading head, and failing to scratch the under coat liquid for an excess at the edge of the edge side of a spreading head. Here, it makes it possible to prevent trespass to the paint film of company air, and to form a thin paint film on a base material at high speed by applying coating liquid to the flexible base material sealed with under coat liquid in between edge sides.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when it was going to form the paint film on the base material using the technique indicated by JP,2601367,B and JP,6-134380,A, at the time of paint film desiccation, the solvent of under coat liquid might pass through the inside of the adjoining paint film, and might damage the paint film front face. Although desiccation of under coat liquid and desiccation of coating liquid came to be performed simultaneously and such nonconformity has improved because compatibility with the coating liquid of the adjoining paint film uses a good thing as a solvent of under coat liquid, there was a case where it became a problem like a high density magnetic-recording medium in what advanced surface smooth nature is required as.

[0006] This invention is made in view of said technical problem, and the object is in offering the method of application which can be formed at high speed about the thin paint film more than two-layer on a flexible base material, without damaging the paint film front face concerned at the time of paint film desiccation.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The following configuration can attain said object concerning this invention.

** Force the extrusion-die spreading head which has two or more doctor edge sides on the flexible base material it runs by being constructed across between pass rollers. It is the method of application which applies the coating liquid breathed out from a slit. In the upstream of said spreading head The coating liquid for lower layers which adjusted viscosity [in / for quiescence viscosity / more than 1P and shear-rate 10000sec-1] to 50 or less cPs is superfluously applied to said support surface. The method of application characterized by applying the coating liquid for the upper layers breathed out from said slit on the lower layer concerned while failing to scratch a part for the excess of said coating liquid for lower layers and forming a lower layer with said spreading head.

** The method of application given in the aforementioned ** characterized by adjusting each coating liquid so that the difference of the viscosity in shear-rate 10000sec-1 of each coating liquid of the adjoining layer may be set to less than 10 cPs.

** The method of application given in the aforementioned ** or ** characterized by a part of doctor edge side [at least] of the downstream projecting from the tangent drawn towards the peripheral surface in contact with said base material of the pass roller located immediately after the downstream of the spreading head concerned from the down-stream edge of the doctor edge side of the maximum upstream in said spreading head.

** The method of application given in either the aforementioned ** characterized by being so large that it having the curved surface of the doctor edge side in said spreading head **** to said base material side, respectively and the radius-of-curvature minimum value of the curved surface in each doctor edge side going to the doctor edge side of the downstream - **.

[0008] In addition, quiescence viscosity means the viscosity measured with the Brookfield viscometer here. Moreover, it is the thing of the rate rate of change of a direction vertical to the flow direction of the liquid which shearing force is given and flows, and is called a shear rate also with a velocity gradient.

[0009] It is not under coat liquid like before in the upstream of a spreading head like the configuration of the aforementioned **. By applying superfluously the coating liquid for lower layers which adjusted viscosity on a base material, and applying the coating liquid for the upper layers on the lower layer concerned, while failing to scratch a part for the excess of the coating liquid for lower layers and forming a lower layer with a spreading head At the time of paint film desiccation, floating generated according to the interaction of the particle in coating liquid and distribution of surface tension can be reduced, and the dry area on the front face of a paint film can be controlled notably. Moreover, turbulence of the interface of the upper layer and a lower layer is also controlled.

[0010] Floating in a paint film side becomes easy at the time of desiccation for quiescence viscosity to be less than [1P], and it becomes impossible here, to control the dry area of a paint film front face and an interface. If the viscosity of the coating liquid for lower layers in shear-rate 10000sec-1 exceeds 50cP (s), it becomes impossible to be able to fail to scratch to homogeneity with a doctor edge, and it will become impossible moreover, to perform good spreading. In addition, in the configuration of the aforementioned **, on a lower layer, the upper layer of two or more layers may be prepared, and turbulence of the interface between the upper layers which adjoin in this case is also controlled.

[0011] Moreover, the dry area on the front face of a paint film and turbulence of an interface can be controlled still more notably by considering as the configuration of the aforementioned ** - **. In addition, the doctor edge side of the maximum upstream in a spreading head given in the aforementioned ** is also called a front edge side.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the facility for carrying out this invention is explained to a detail based on drawing 1 . The spreading facility 10 for two-layer spreading is shown in drawing 1 . The spreading facility 10 is equipped with the 1st which forms the conveyance way of a base material 80 - the 3rd pass rollers 81-83, the lower layer coater 85 for applying the coating liquid for lower layers (henceforth "lower layer liquid") to base material 80 front face, and the upper coater 11 for applying the

coating liquid for the upper layers (henceforth the "upper liquid") on lower layer liquid.

[0013] It is desirable to use that whose flexural rigidity of the base material thickness direction is per [10-7] 1m width of face - 1 kgf-mm extent as a base material 80. Moreover, a base material 80 may form stratum functionale, such as an adhesion layer, in the front face beforehand, and may dry or solidify it. It is made to run this base material 80 on the pass roller 81-83 so that the tension of that conveyance direction P may serve as 5 - 50 kgf/m and a bearer rate may serve as 100 - 1500 m/min.

[0014] The lower layer coater 85 is installed between the 1st pass rollers 81 and the 2nd pass rollers 82 which are located in the upstream of the upper coater 11 mentioned later. As a lower layer coater 85, gravure coater, slot coater, extrusion coater, etc. are [other than a roll coater which was illustrated] employable. With this coater 85, lower layer liquid is applied on a base material 80 so that the thickness in a damp or wet condition may be set to 5-20 micrometers.

[0015] Especially a presentation etc. will not be limited if lower layer liquid fulfills the following conditions. In order that lower layer liquid may perform good spreading in the first place, the viscosity in the condition of having given shearing force must be low enough. Then, using a ROTOBISUKO viscometer etc., lower layer liquid is adjusted so that 50 or less cPs of viscosity of shear-rate 10000sec-1 may be preferably set to 30 or less cPs. Lower layer liquid must have the high viscosity in a quiescent state to the second. Then, using Brookfield etc., more than 1P, quiescence viscosity adjusts lower layer liquid so that it may become more than 10P preferably.

[0016] Adjustment of such viscosity can be performed by adjusting the amount of solid content in liquid, binder molecular weight, etc. Although the lower layer liquid which adjusted viscosity is applied to a base material 80 with the lower layer coater 85, lower layer liquid is superfluously applied at this time so that it may become the thickness exceeding final lower layer thickness. Lower layer liquid is superfluously applied so that it may become 120% or more of thickness of final lower layer thickness preferably.

[0017] The base material 80 to which lower layer liquid was applied superfluously is conveyed with the pass rollers 81-83, and reaches the upper coater 11. The spreading head which has two or more doctor edge sides of the coater 11 concerned is forced on the base material 80 constructed across between the 2nd pass roller 82 in front of the upstream of the upper coater 11, and the 3rd pass roller 83 just behind the downstream. The spreading head shown in drawing 1 is equipped with the doctor edge side (henceforth a "front edge side") 12 of the maximum upstream, and the doctor edge side 13 of the downstream, and the slit 14 is formed between the front edge side 12 and the doctor edge side 13. Moreover, the coater 11 equips the interior with the liquid pool 15 which is open for free passage to a slit 14, and the upper liquid is supplied to the liquid pool 15 through the gear pump (not shown) etc. from the coating liquid supply source 16.

[0018] When a base material 80 reaches the upper coater 11 through the lower layer coater 85, the lower layer liquid superfluously applied on the base material 80 concerned is in a damp or wet condition. First, in respect of [12] the front edge, the upper coater 11 fails to scratch a part for the excess of the lower layer liquid applied to the base material 80, and forms a lower layer. The lower layer thickness formed at this time can be set up by adjusting suitably the angle of approach to the configuration of the front edge side 12, and the front edge side 12 of a base material 80, the tension of the conveyance direction P of a base material 80, a spreading rate, etc. Although the front edge side 12 consists of a flat surface and an inclined plane here, especially the configuration is not limited. For example, you may have the curved surface **** to a base material 80 side, the foreign matter which has adhered to the base material 80 in that case becomes that it is hard to be mixed into coating liquid, and generating of spreading failure can be suppressed.

[0019] Next, the upper coater 11 applies the upper liquid breathed out from a slit 14 on the lower layer which failed to scratch a part for the excess of lower layer liquid, and formed it. Since the viscosity under the situation that between a base material 80 and the front edge sides 12 is sealed with lower layer liquid, and the shearing force of the lower layer liquid concerned was given at this time is low, company air does not invade into the upper liquid. And the base material 80 which passed the upper coater 11 is dried or solidified in the paint film. Under the present circumstances, since the quiescence viscosity of

lower layer liquid is high, a field dry area is inhibited notably.

[0020] In above spreading facilities 10 and methods of application, since high lower layer liquid is moderately applied to a base material superfluously, and viscosity fails to scratch a part for the excess with a spreading head, forms a lower layer and applies the upper liquid on the lower layer liquid concerned from conventional under coat liquid, there are few amounts of the solvent which passes through the inside of the paint film concerned at the time of paint film desiccation. Therefore, the turbulence of the dry area on the front face of a paint film and the interface of the upper layer and a lower layer is controlled notably. Moreover, as shown in drawing 1, it is located in the direction which separates from a base material 80 from the tangent which the doctor edge side 13 drew from the downstream edge of the front edge side 12 towards the peripheral surface in contact with the base material 80 of the pass roller 83 located immediately after the downstream of a spreading head in the upper coater 11. Since such a spreading head does not fail to scratch the foreign matter on a base material according to the doctor edge side 13, it can perform spreading with the good time when the thickness of the upper paint film is comparatively thick.

[0021] It replaces with the upper coater 11 in the spreading facility 10 shown in drawing 1, and another usable upper coater 21 is shown in drawing 2. Like what showed the spreading head of the upper coater 21 shown in drawing 2 to drawing 1, although it has the front edge side 22 and the doctor edge side 23, the doctor edge side 23 projects from the tangent drawn from the downstream edge of the front edge side 22 here towards the peripheral surface of the pass roller 83 located immediately after the downstream of a spreading head.

[0022] In the upper coater 21 of the above configurations, it is turning the doctor edge side 13 to a base material 80, and making it project, and spacing of a base material (not shown) and the doctor edge side 23 is narrowed, and it makes it possible to make the upper paint film thin by this. For example, in case it is going to form the upper layer in 3 micrometers or less by the damp or wet condition, this upper coater 21 can perform good spreading. As for the doctor edge side 23, it is desirable to consist of continuous bow sides here.

[0023] It replaces with the upper coater 11 in the spreading facility 10 shown in drawing 1, and another usable upper coater 31 is shown in drawing 3. The upper coater 31 is equipped with the front edge side 22, the medium doctor edge side 23, and the downstream doctor edge side 24, and forms the two-layer upper paint film on a lower layer. As for the front edge side 22, the medium doctor edge side 23, and the downstream doctor edge side 24, it is desirable to consist of bow sides here. And it is still more desirable that the minimum value of the radius of curvature of the bow side which constitutes each edge sides 22-24 is so large that it goes to the edge side of the downstream. Since the fluid pressure of coating liquid can be decreased and coating liquid can be accelerated by it so that it goes to the downstream by carrying out like this, it becomes easy to apply coating liquid thinly, and turbulence of an interface is also controlled notably.

[0024] Moreover, it is the case where the two-layer upper paint film is formed on a lower layer, and in case two kinds of coating liquid is applied so that the thickness in each damp or wet condition of the upper paint film may be set to 2 micrometers or less, it is desirable to bring the viscosity of each coating liquid close, and it is still more desirable to adjust each coating liquid so that the difference of the viscosity of shear-rate 10000m⁻¹ of each coating liquid may be set to less than 10 cPs. By carrying out like this, turbulence of the interface between the adjoining upper paint films can be controlled still more notably.

[0025]

[Example] Hereafter, effectiveness of this invention is clarified based on an example.

(Examples 1-8, examples 1-3 of a comparison) Either of five kinds of lower layer liquid shown in a table 1 was first applied by the humid thickness of 30 micrometers on polyethylene terephthalate support with a thickness of 10 micrometers it runs by rate 800 m/min by extrusion coater. Next, using the spreading head 2 shown in the spreading head 1 and drawing 5 which are shown in drawing 4, it was failed to scratch a part for the excess of lower layer liquid, the lower layer was formed, and either of four kinds of coating liquid shown in a table 2 was applied on the lower layer concerned. The viscosity of lower layer

liquid and coating liquid is also collectively shown in a table 1 and a table 2.

[0026]

[A table 1]

下層液処方

	TiO ₂ (平均粒径 0.035 μ m) (重量部)	塩化ビニル-酢酸 ビニル共重合体 (重合度 400) (重量部)	シクロ ヘキサノン (重量部)	メチル エチルケトン (重量部)	せん断速度 10000sec ⁻¹ における粘度 (cP)	静止粘度 (cP)
下層液 1	100	12	110	110	61	2000
下層液 2	100	25	110	110	49	81
下層液 3	100	20	100	100	50	106
下層液 4	100	16	100	100	46	1100
下層液 5	100	15	120	130	31	1020

[0027]

[A table 2]

塗布液処方

	Fe 合金(平均 長軸径 0.2 μ m) (重量部)	塩化ビニル-酢酸 ビニル共重合体 (重合度 400) (重量部)	シクロ ヘキサノン (重量部)	メチル エチルケトン (重量部)	せん断速度 10000sec ⁻¹ における粘度 (cP)	静止粘度 (cP)
塗布液 a	100	12	100	100	51	2400
塗布液 b	100	14	110	110	9	1400
塗布液 c	100	12	90	90	65	3300
塗布液 d	100	12	90	100	55	2500

[0028] The spreading condition at this time and the interface situation of each class obtained from paint film cross-section observation are shown in a table 3. In addition, the design dimension of the spreading head 1 shown in drawing 4 was as follows. H= 30 micrometers of differences of the front edge side radius of curvature of R= 4mm, the slit width of S= 200 micrometers, and edge side height. Moreover, the design dimension of the spreading head 2 shown in drawing 5 was as follows. H= 5 micrometers of differences of front edge side radius-of-curvature R1= doctor edge side radius-of-curvature R2=4mm, the slit width of S= 200 micrometers, and edge side height.

[0029]

[A table 3]

	塗布ヘッド	下層液 (湿潤厚み μ m)	上層液 (湿潤厚み μ m)	塗布面性	評価
実施例 1	ヘッド 1	下層液 3 (5.0)	塗布液 a (3.0)	良好	○
実施例 2	ヘッド 1	下層液 4 (5.0)	塗布液 a (3.0)	非常に良好	◎
実施例 3	ヘッド 1	下層液 5 (5.0)	塗布液 a (3.0)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
実施例 4	ヘッド 1	下層液 5 (2.0)	塗布液 b (3.0)	非常に良好	◎
実施例 5	ヘッド 1	下層液 4 (2.0)	塗布液 b (3.0)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
実施例 6	ヘッド 1	下層液 5 (2.0)	塗布液 c (3.0)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
実施例 7	ヘッド 2	下層液 4 (1.0)	塗布液 a (1.0)	非常に良好	◎
実施例 8	ヘッド 2	下層液 4 (1.0)	塗布液 c (1.0)	良好	○
比較例 1	ヘッド 1	下層液 1 (5.0)	塗布液 a (3.0)	エア-混入で下層塗布ムラ発生	×
比較例 2	ヘッド 1	下層液 2 (5.0)	塗布液 a (3.0)	面荒れ有り	×
実施例 3	ヘッド 1	下層液 4 (1.0)	塗布液 a (1.0)	塗布塗布スジムラ有り	×

[0030] As shown in a table 3, the viscosity in shear-rate 10000sec⁻¹ is 50 or less cPs, and good spreading was able to be performed in the examples 1-8 which applied the lower layer liquid 3-5 whose quiescence viscosity is more than 1P. In the examples 1, 2, 4, and 7 which set the difference of the viscosity in shear-rate 10000sec⁻¹ of lower layer liquid and coating liquid to less than 10 cPs especially,

still better spreading could be performed and very good spreading was able to be performed in the example 4 which applied the examples 2 and 7 and the lower layer liquid 5 with which quiescence viscosity applied high lower layer liquid 4 especially also in it.

[0031] Although the example 3 of a comparison was applied so that lower layer liquid 4 might be served as the humid thickness of 1 micrometer and it might serve as humid thickness of 1 micrometer in coating liquid a using the spreading head 1, spreading failure occurred in the upper layer. However, good spreading was able to be performed using the spreading head 2 by applying so that it may become the humid thickness of 1 micrometer about lower layer liquid 4 and may become the humid thickness of 1 micrometer about coating liquid a like the example 3 of a comparison like an example 7.

[0032] (Examples 9-13, examples 4-5 of a comparison) Either of five kinds of lower layer liquid shown in a table 1 was first applied by the humid thickness of 25 micrometers on polyethylenephthalate support with a thickness of 5 micrometers it runs by rate 400 m/min by extrusion coater. Next, using the spreading head 4 shown in the spreading head 3 and drawing 7 which are shown in drawing 6, it was failed to scratch a part for the excess of lower layer liquid, the lower layer was formed, and any two kinds of four kinds of coating liquid shown in a table 2 were applied as medium-rise liquid and upper liquid on the lower layer concerned.

[0033] The spreading condition at this time and the interface situation of each class obtained from paint film cross-section observation are shown in a table 4. In addition, the design dimension of the spreading head 3 shown in drawing 6 was as follows. Front edge side radius-of-curvature R1=4mm, medium doctor edge side radius-of-curvature R2=5mm, downstream doctor edge side radius-of-curvature R3=6mm, slit width S1=200micrometer, slit width S2=100micrometer, difference H1=10micrometer of edge side height, difference H2=5micrometer of edge side height. Moreover, the design dimension of the spreading head 4 shown in drawing 7 was as follows. Front edge side radius-of-curvature R1=4mm, medium doctor edge side radius-of-curvature R2=2mm, downstream doctor edge side radius-of-curvature R3=4mm, slit width S1=200micrometer, slit width S2=100micrometer, difference H1=10micrometer of edge side height, difference H2=5micrometer of edge side height.

[0034]

[A table 4]

	塗布 ヘッド	下層液 (湿潤厚み μm)	上層液 (湿潤厚み μm)	塗布液 (湿潤厚み μm)	塗布面性	評価
実施例 9	ヘッド 3	下層液 3 (2.0)	塗布液 a (0.3)	塗布液 d (0.2)	良好	○
実施例 10	ヘッド 3	下層液 4 (2.0)	塗布液 a (0.3)	塗布液 d (0.2)	非常に良好	◎
実施例 11	ヘッド 3	下層液 5 (2.0)	塗布液 a (0.3)	塗布液 d (0.2)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
実施例 12	ヘッド 3	下層液 4 (2.0)	塗布液 b (0.2)	塗布液 a (0.3)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
実施例 13	ヘッド 4	下層液 4 (1.0)	塗布液 a (0.2)	塗布液 d (0.3)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
比較例 4	ヘッド 3	下層液 1 (2.0)	塗布液 a (0.3)	塗布液 d (0.2)	エア混入で下層塗布ムラ発生	×
比較例 5	ヘッド 3	下層液 2 (2.0)	塗布液 a (0.3)	塗布液 d (0.2)	面荒れ有り	×

[0035] As shown in a table 4, the viscosity in shear-rate 10000sec-1 is 50 or less cPs, and good spreading was able to be performed in the examples 9-13 which applied the lower layer liquid 3-5 whose quiescence viscosity is more than 1P. In the examples 9 and 10 which set the difference of the viscosity in shear-rate 10000sec-1 of lower layer liquid, medium-rise liquid and medium-rise liquid, and the upper liquid to less than 10 cPs especially, still better spreading could be performed and very good spreading was able to be performed in the example 10 to which quiescence viscosity applied high lower layer liquid 4 especially also in it.

[0036]

[Effect of the Invention] It becomes possible to form the thin paint film more than two-layer on a flexible base material at high speed, without damaging the paint film front face concerned at the time of paint film desiccation according to this invention, as explained to the detail above.

[Translation done.]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 パスローラ間に装架されて走行する可撓性支持体に、複数のドクターエッジ面を有するエクストルージョン型塗布ヘッドを押し付けて、スリットから吐出される塗布液を塗布する塗布方法であって、前記塗布ヘッドの上流にて、静止粘度を1P以上、せん断速度 10000sec^{-1} における粘度を50cP以下に調整した下層用塗布液を前記支持体表面に過剰に塗布し、前記塗布ヘッドにて、前記下層用塗布液の過剰分を掻き落として下層を形成するとともに、当該下層の上に前記スリットから吐出される上層用塗布液を塗布することを特徴とする塗布方法。

【請求項2】 隣接する層の各塗布液の、せん断速度 10000sec^{-1} における粘度の差が10cP以内となるように各塗布液を調整したことを特徴とする請求項1に記載の塗布方法。

【請求項3】 前記塗布ヘッドにおける最上流側のドクターエッジ面の下流端から、当該塗布ヘッドの下流側直後に位置するパスローラの、前記支持体に接触している周面に向けて引いた接線より、下流側のドクターエッジ面の少なくとも一部が突出していることを特徴とする請求項1又は2に記載の塗布方法。

【請求項4】 前記塗布ヘッドにおけるドクターエッジ面のそれぞれが、前記支持体側に凸な曲面を有し、各ドクターエッジ面における曲面の曲率半径最小値が、下流側のドクターエッジ面にいくほど大きくなっていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の塗布方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気記録媒体、写真感光材料、電子材料、塗布型電池、反射防止等の光学膜、研磨テープ、情報記録紙等を製造するために、高速で走行する可撓性支持体上に複数層の塗膜を形成するのに適した塗布方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック等からなる可撓性支持体上に、エクストルージョン型塗布装置を用いて複数層の薄い塗膜を高速で同時に形成する技術が、特許2581975号公報や、特開平5-212337号公報等に記載されている。

【0003】しかし、これらの公報に記載された技術によって、最下層の塗膜の厚みを湿潤状態で $10\mu\text{m}$ 以下にした場合、走行する支持体に伴って移動する空気（同伴空気）が塗膜に侵入して塗布ムラが発生することがあった。また、前記公報に記載された技術によって薄い塗膜を形成するために、塗布ヘッドのエッジ面と可撓性支持体とを接近させると、支持体の表面に付着していた異物等が塗布液中に混入したり、支持体がエッジ面によって削られてその削り粉が塗布液中に混入したりして、

塗布スジ等の塗布故障が発生する場合があった。

【0004】これに対して特許2601367号公報や、特開平6-134380号公報には、塗布ヘッドの上流において溶剤を主体とする低粘度の下塗り液を支持体に塗布し、過剰分の下塗り液を塗布ヘッドのエッジ面の端部で掻き落としながら、支持体に塗布液を塗布する技術が記載されている。ここでは、エッジ面との間を下塗り液によって密封された可撓性支持体に塗布液を塗布することで、同伴空気の塗膜への侵入を防ぎ、支持体上に薄い塗膜を高速で形成することを可能にしている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特許2601367号公報や、特開平6-134380号公報に記載された技術を用いて支持体上に塗膜を形成しようとすると、塗膜乾燥時に下塗り液の溶剤が、隣接する塗膜中を通過して塗膜表面を荒らしてしまうことがあった。下塗り液の溶剤として、隣接する塗膜の塗布液との相溶性が良好なものをを用いることで、下塗り液の乾燥と塗布液の乾燥とが同時に行われるようになり、このような不具合は改善されるが、高密度磁気記録媒体等のように、高度な表面平滑性が要求されるものにおいては問題となる場合があった。

【0006】本発明は前記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、塗膜乾燥時に当該塗膜表面を荒らすことなく、可撓性支持体上に2層以上の薄い塗膜を高速で形成可能な塗布方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる前記目的は、下記構成によって達成することができる。

30 ① パスローラ間に装架されて走行する可撓性支持体に、複数のドクターエッジ面を有するエクストルージョン型塗布ヘッドを押し付けて、スリットから吐出される塗布液を塗布する塗布方法であって、前記塗布ヘッドの上流にて、静止粘度を1P以上、せん断速度 10000sec^{-1} における粘度を50cP以下に調整した下層用塗布液を前記支持体表面に過剰に塗布し、前記塗布ヘッドにて、前記下層用塗布液の過剰分を掻き落として下層を形成するとともに、当該下層の上に前記スリットから吐出される上層用塗布液を塗布することを特徴とする塗布方法。

② 隣接する層の各塗布液の、せん断速度 10000sec^{-1} における粘度の差が10cP以内となるように各塗布液を調整したことを特徴とする前記①に記載の塗布方法。

③ 前記塗布ヘッドにおける最上流側のドクターエッジ面の下流端から、当該塗布ヘッドの下流側直後に位置するパスローラの、前記支持体に接触している周面に向けて引いた接線より、下流側のドクターエッジ面の少なくとも一部が突出していることを特徴とする前記①または②に記載の塗布方法。

④ 前記塗布ヘッドにおけるドクターエッジ面のそれぞれが、前記支持体側に凸な曲面を有し、各ドクターエッジ面における曲面の曲率半径最小値が、下流側のドクターエッジ面にいくほど大きくなっていることを特徴とする前記①～③のいずれかに記載の塗布方法。

【0008】なおここで、静止粘度とはブルックフィールド粘度計で測った粘度のことをいう。また、せん断速度とは、せん断力を付与されて流動する液の、流れの方向に垂直な方向の速度変化率のことであって、速度勾配ともいう。

【0009】前記①の構成のように、塗布ヘッドの上流にて、従来のような下塗り液ではなく、粘度を調整した下層用塗布液を支持体上に過剰に塗布し、塗布ヘッドにて、下層用塗布液の過剰分を掻き落として下層を形成するとともに当該下層の上に上層用塗布液を塗布することで、塗膜乾燥時に塗布液中の粒子の相互作用や、表面張力の分布により発生する流動を減らすことができ、塗膜表面の荒れを顕著に抑制することができる。また、上層と下層との界面の乱れも抑制される。

【0010】ここで、静止粘度が1P未満であると、乾燥時に塗膜面内での流動が容易となり、塗膜表面および界面の荒れを抑制できなくなる。また、せん断速度10000 sec^{-1} における下層用塗布液の粘度が50cPを超えると、ドクターエッジで均一に掻き落とすことができなくなり、良好な塗布を行えなくなってしまう。なお前記①の構成において、下層の上には複数層の上層を設けてもよく、この場合、隣接する上層間の界面の乱れも抑制される。

【0011】また、前記②～④の構成とすることで、塗膜表面の荒れ及び界面の乱れを更に顕著に抑制することができる。なお前記③に記載の、塗布ヘッドにおける最上流側のドクターエッジ面は、フロントエッジ面とも呼ばれる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための設備を、図1に基づいて詳細に説明する。図1に、2層塗布用の塗布設備10を示す。塗布設備10は、支持体80の搬送路を形成する第1～第3パスローラ81～83と、支持体80表面に下層用塗布液（以下「下層液」という）を塗布するための下層塗布装置85と、下層液の上に上層用塗布液（以下「上層液」という）を塗布するための上層塗布装置11とを備えている。

【0013】支持体80としては、その支持体厚み方向の曲げ剛性が1m幅当たり $10^{-7} \sim 1 \text{ kgf} \cdot \text{mm}$ 程度のものを用いることが好ましい。また支持体80は、その表面に予め密着層などの機能層を形成して乾燥あるいは固化したものであってもよい。この支持体80を、その搬送方向Pの張力が $5 \sim 50 \text{ kgf/m}$ 、搬送速度が $100 \sim 1500 \text{ m/min}$ となるように、パスローラ81～83上で走行させる。

【0014】後述する上層塗布装置11の上流側に位置する第1パスローラ81と第2パスローラ82との間には、下層塗布装置85が設置されている。下層塗布装置85としては、図示したようなロールコータの他にも、グラビアコータ、スロットコータ、エクストルージョンコータ等を採用することができる。この塗布装置85により下層液を、湿潤状態での厚みが $5 \sim 20 \mu\text{m}$ となるように支持体80上に塗布する。

【0015】下層液は、以下の条件を満たすものであれば、組成等は特に限定されない。第一に下層液は、良好な塗布を行うために、せん断力を付与した状態における粘度が十分に低いものでなければならない。そこでロトビスコ粘度計等を用いて、せん断速度10000 sec^{-1} での粘度が50cP以下、好ましくは30cP以下となるように下層液を調整する。第二に下層液は、静止状態における粘度が高いものでなければならない。そこでブルックフィールド等を用いて、静止粘度が1P以上、好ましくは10P以上となるように下層液を調整する。

【0016】このような粘度の調整は、液中の固形分量、バインダー分子量等を調整することで行うことができる。粘度を調整した下層液を、下層塗布装置85によって支持体80に塗布するが、このとき、最終的な下層厚みを超える厚みとなるように下層液を過剰に塗布する。好ましくは、最終的な下層厚みの120%以上の厚みとなるように下層液を過剰に塗布する。

【0017】下層液を過剰に塗布された支持体80はパスローラ81～83によって搬送されて、上層塗布装置11に到達する。上層塗布装置11の、上流側直前の第2パスローラ82と、下流側直後の第3パスローラ83との間に装架された支持体80に、当該塗布装置11の、複数のドクターエッジ面を有する塗布ヘッドが押し付けられている。図1に示す塗布ヘッドは、最上流側のドクターエッジ面（以下「フロントエッジ面」という）12と、下流側のドクターエッジ面13とを備えており、フロントエッジ面12とドクターエッジ面13との間にはスリット14が形成されている。また塗布装置11はその内部に、スリット14に連通する液溜15を備えており、液溜15には、塗布液供給源16からギャボン（図示せず）等を介して上層液が供給されている。

【0018】支持体80が下層塗布装置85を経て上層塗布装置11に到達する時、当該支持体80上に過剰に塗布された下層液は湿潤状態にある。先ず上層塗布装置11は、そのフロントエッジ面12にて、支持体80に塗布された下層液の過剰分を掻き落として下層を形成する。このとき形成される下層の厚みは、フロントエッジ面12の形状、支持体80のフロントエッジ面12への進入角、支持体80の搬送方向Pの張力、塗布速度等を適宜調整することで設定できる。ここでフロントエッジ面12は平面と傾斜面とからなっているが、その形状は特に限定されない。例えば、支持体80側に凸な曲面を

有していてもよく、その場合、支持体80に付着している異物等が塗布液中に混入されにくくなり、塗布故障の発生を抑えることができる。

【0019】次に上層塗布装置11は、下層液の過剰分を掻き落として形成した下層の上に、スリット14から吐出される上層液を塗布する。このとき、支持体80とフロントエッジ面12との間が下層液によって密封されており、また当該下層液の、せん断力を付与された状況下における粘度が低いので、同伴空気が上層液中に侵入することはない。そして、上層塗布装置11を通過した

支持体80は、その塗膜を乾燥或いは固化される。この際、下層液の静止粘度が高いので、面荒れは顕著に抑止される。

【0020】以上のような塗布設備10および塗布方法においては、従来の下塗り液より粘度が適度に高い下層液を支持体に過剰に塗布して、塗布ヘッドにてその過剰分を掻き落として下層を形成し、当該下層液の上に上層液を塗布するので、塗膜乾燥時に当該塗膜中を通過する溶剤等の量が少ない。したがって、塗膜表面の荒れ、および上層と下層との界面の乱れは顕著に抑制される。また図1に示すように、上層塗布装置11においてはドクターエッジ面13が、フロントエッジ面12の下流端から、塗布ヘッドの下流側直後に位置するパスローラ83の、支持体80に接触している周面に向けて引いた接線より、支持体80から離れる方向に位置している。このような塗布ヘッドは、ドクターエッジ面13によって支持体上の異物を掻き落とすことがないため、上層塗膜の厚みが比較的厚いとき良好な塗布を行える。

【0021】図2に、図1に示した塗布設備10における上層塗布装置11に代えて使用可能な、別の上層塗布装置21を示す。図2に示す上層塗布装置21の塗布ヘッドは、図1に示したものと同様に、フロントエッジ面22とドクターエッジ面23とを備えているが、ここではフロントエッジ面22の下流端から、塗布ヘッドの下流側直後に位置するパスローラ83の周面に向けて引いた接線より、ドクターエッジ面23が突出している。

【0022】以上のような構成の上層塗布装置21においては、ドクターエッジ面13を支持体80に向けて突出させることで、支持体(図示せず)とドクターエッジ面23との間隔を狭め、これにより上層塗膜を薄くすることを可能にしている。例えば上層を湿潤状態で $3\mu\text{m}$

以下に形成しようとする際には、この上層塗布装置21によって良好な塗布を行うことができる。ここでドクターエッジ面23は、連続的な湾曲面で構成されることが好ましい。

【0023】図3に、図1に示した塗布設備10における上層塗布装置11に代えて使用可能な、別の上層塗布装置31を示す。上層塗布装置31は、フロントエッジ面22、中間ドクターエッジ面23および下流側ドクターエッジ面24を備えており、下層の上に2層の上層塗膜を形成するものである。ここでフロントエッジ面22、中間ドクターエッジ面23および下流側ドクターエッジ面24は、湾曲面で構成されることが好ましい。そして、各エッジ面22~24を構成する湾曲面の曲率半径の最小値が、下流側のエッジ面にいくほど大きくなっていることが更に好ましい。こうすることで、下流側にいくほど塗布液の液圧を減少させ、塗布液を加速することができるので、塗布液を薄く塗布し易くなり、また界面の乱れも顕著に抑制される。

【0024】また、下層の上に2層の上層塗膜を形成する場合であって、上層塗膜のそれぞれの湿潤状態での厚みが $2\mu\text{m}$ 以下となるように2種類の塗布液を塗布する際には、各塗布液の粘度を近づけることが好ましく、各塗布液のせん断速度 10000m^{-1} での粘度の差が 10cP 以内となるように各塗布液を調整することが更に好ましい。こうすることで、隣接する上層塗膜間の界面の乱れを更に顕著に抑制することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の効果を明確にする。

(実施例1~8、比較例1~3) 先ず、表1に示す5種類の下層液のいずれかを、エクストルージョンコートによって速度 $800\text{m}/\text{min}$ で走行する厚み $10\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持上に $30\mu\text{m}$ の湿潤厚みで塗布した。次に、図4に示す塗布ヘッド1および図5に示す塗布ヘッド2を用いて、下層液の過剰分を掻き落として下層を形成し、当該下層上に表2に示す4種類の塗布液のいずれかを塗布した。下層液および塗布液の粘度も表1および表2に併せて示す。

【0026】

【表1】

下層液処方

	TiO ₂ (平均粒 径0.035 μ m) (重量部)	塩化ビニル-酢酸 ビニル共重合体 (重合度400) (重量部)	シクロ ヘキサノン (重量部)	メチル エチルケトン (重量部)	せん断速度 10000sec ⁻¹ における粘度 (cP)	静止粘度 (cP)
下層液1	100	12	110	110	61	2000
下層液2	100	25	110	110	49	81
下層液3	100	20	100	100	50	106
下層液4	100	16	100	100	46	1100
下層液5	100	15	120	130	31	1020

【0027】

* * 【表2】

塗布液処方

	Fe 合金(平均 長軸径0.2 μ m) (重量部)	塩化ビニル-酢酸 ビニル共重合体 (重合度400) (重量部)	シクロ ヘキサノン (重量部)	メチル エチルケトン (重量部)	せん断速度 10000sec ⁻¹ における粘度 (cP)	静止粘度 (cP)
塗布液a	100	12	100	100	51	2400
塗布液b	100	14	110	110	9	1400
塗布液c	100	12	90	90	65	3300
塗布液d	100	12	90	100	55	2500

【0028】このときの塗布状態、および塗膜断面観察から得られた各層の界面状況を表3に示す。なお、図4に示した塗布ヘッド1の設計寸法は次の通りであった。フロントエッジ面曲率半径R=4mm、スリット幅S=200 μ m、エッジ面高さの差H=5 μ m。

フロントエッジ面曲率半径R=4mm、スリット幅S=200 μ m、エッジ面高さの差H=30 μ m。また、図5に示した塗布ヘッド2の設計寸法は次の通りであっ

【0029】

【表3】

	塗布ヘッド	下層液 (湿潤厚み μ m)	上層液 (湿潤厚み μ m)	塗布面性	評価
実施例1	ヘッド1	下層液3 (5.0)	塗布液a (3.0)	良好	○
実施例2	ヘッド1	下層液4 (5.0)	塗布液a (3.0)	非常に良好	◎
実施例3	ヘッド1	下層液5 (5.0)	塗布液a (3.0)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
実施例4	ヘッド1	下層液5 (2.0)	塗布液b (3.0)	非常に良好	◎
実施例5	ヘッド1	下層液4 (2.0)	塗布液b (3.0)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
実施例6	ヘッド1	下層液5 (2.0)	塗布液c (3.0)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
実施例7	ヘッド2	下層液4 (1.0)	塗布液a (1.0)	非常に良好	◎
実施例8	ヘッド2	下層液4 (1.0)	塗布液c (1.0)	良好	○
比較例1	ヘッド1	下層液1 (5.0)	塗布液a (3.0)	エア混入で下層塗布ムラ発生	×
比較例2	ヘッド1	下層液2 (5.0)	塗布液a (3.0)	面荒れ有り	×
実施例3	ヘッド1	下層液4 (1.0)	塗布液a (1.0)	塗布塗布スジムラ有り	×

【0030】表3に示すように、せん断速度10000sec⁻¹における粘度が50cP以下であって、静止粘度が1P以上である下層液3～5を塗布した実施例1～8において、良好な塗布を行うことができた。特に、下層液と塗布液の、せん断速度10000sec⁻¹における粘度の差を10cP以内とした実施例1, 2, 4, 7においては、更に良好な塗布を行うことができ、その中でも静止粘度が特に高い下層液4を塗布した実施例2, 7および下層液5を塗布した実施例4において、極めて良好な塗布を行うことができた。

【0031】比較例3は塗布ヘッド1を用いて、下層液4を湿潤厚み1 μ m、塗布液aを湿潤厚み1 μ mとなるように塗布したものであるが、上層に塗布故障が発生した。しかし実施例7のように塗布ヘッド2を用いて、比★50

★較例3と同様に下層液4を湿潤厚み1 μ m、塗布液aを湿潤厚み1 μ mとなるように塗布することで、良好な塗布を行うことができた。

【0032】(実施例9～13、比較例4～5) 先ず、表1に示す5種類の下層液のいずれかを、エクストルージョンコートによって速度400m/minで走行する厚み5 μ mのポリエチレンナフタレート支持上に25 μ mの湿潤厚みで塗布した。次に、図6に示す塗布ヘッド3および図7に示す塗布ヘッド4を用いて、下層液の過剰分を掻き落として下層を形成し、当該下層上に表2に示す4種類の塗布液のいずれか2種類を中層液および上層液として塗布した。

【0033】このときの塗布状態、および塗膜断面観察から得られた各層の界面状況を表4に示す。なお、図6

に示した塗布ヘッド3の設計寸法は次の通りであった。
フロントエッジ面曲率半径 $R1=4\text{mm}$ 、中間ドクターエッジ面曲率半径 $R2=5\text{mm}$ 、下流側ドクターエッジ面曲率半径 $R3=6\text{mm}$ 、スリット幅 $S1=200\mu\text{m}$ 、スリット幅 $S2=100\mu\text{m}$ 、エッジ面高さの差 $H1=10\mu\text{m}$ 、エッジ面高さの差 $H2=5\mu\text{m}$ 。また、
図7に示した塗布ヘッド4の設計寸法は次の通りであつ*

*た。フロントエッジ面曲率半径 $R1=4\text{mm}$ 、中間ドクターエッジ面曲率半径 $R2=2\text{mm}$ 、下流側ドクターエッジ面曲率半径 $R3=4\text{mm}$ 、スリット幅 $S1=200\mu\text{m}$ 、スリット幅 $S2=100\mu\text{m}$ 、エッジ面高さの差 $H1=10\mu\text{m}$ 、エッジ面高さの差 $H2=5\mu\text{m}$ 。

【0034】

【表4】

	塗布 ヘッド	下層液 (湿潤厚み μm)	上層液 (湿潤厚み μm)	塗布液 (湿潤厚み μm)	塗布面性	評価
実施例9	ヘッド3	下層液3 (2.0)	塗布液a (0.3)	塗布液d (0.2)	良好	○
実施例10	ヘッド3	下層液4 (2.0)	塗布液a (0.3)	塗布液d (0.2)	非常に良好	◎
実施例11	ヘッド3	下層液5 (2.0)	塗布液a (0.3)	塗布液d (0.2)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
実施例12	ヘッド3	下層液4 (2.0)	塗布液b (0.2)	塗布液a (0.3)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
実施例13	ヘッド4	下層液4 (1.0)	塗布液a (0.2)	塗布液d (0.3)	面性は良好だが若干界面乱れ有り	○
比較例4	ヘッド3	下層液1 (2.0)	塗布液a (0.3)	塗布液d (0.2)	エア混入で下層塗布ムラ発生	×
比較例5	ヘッド3	下層液2 (2.0)	塗布液a (0.3)	塗布液d (0.2)	面荒れ有り	×

【0035】表4に示すように、せん断速度 10000sec^{-1} における粘度が 50cP 以下であつて、静止粘度が 1P 以上である下層液3～5を塗布した実施例9～13において、良好な塗布を行うことができた。特に、
下層液と中層液および中層液と上層液の、せん断速度 10000sec^{-1} における粘度の差を 10cP 以内とした実施例9、10においては、更に良好な塗布を行うことができ、その中でも静止粘度が特に高い下層液4を塗布した実施例10において、極めて良好な塗布を行うことができた。

【0036】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によれば、塗膜乾燥時に当該塗膜表面を荒らすことなく、可撓性支持体上に2層以上の薄い塗膜を高速で形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための塗布設備を示す図である。

※【図2】図1の上層塗布装置に代えて使用可能な上層塗布装置を示す図である。

【図3】図1の上層塗布装置に代えて使用可能な上層塗布装置を示す図である。

【図4】実施例を説明する図である。

【図5】実施例を説明する図である。

【図6】実施例を説明する図である。

【図7】実施例を説明する図である。

【符号の説明】

10 塗布設備

11, 21, 31 上層塗布装置

12, 22, 32 フロントエッジ面(ドクターエッジ面)

13, 23, 33, 43 ドクターエッジ面

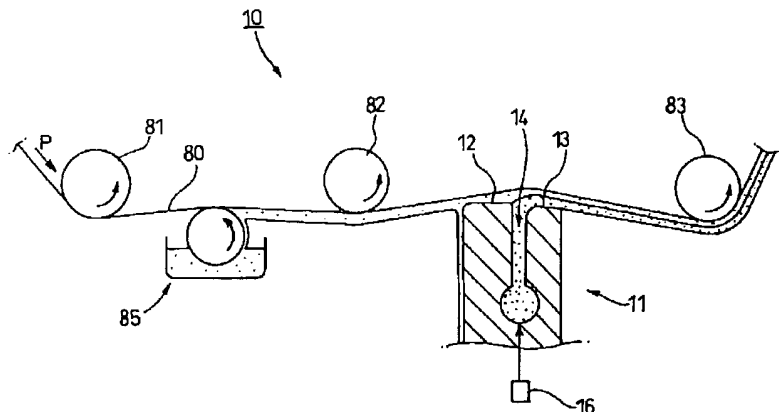
14 スリット

80 可撓性支持体

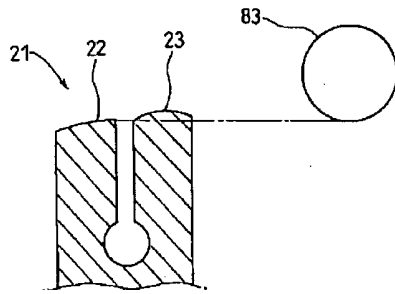
81～83 パスローラ

85 下層塗布装置

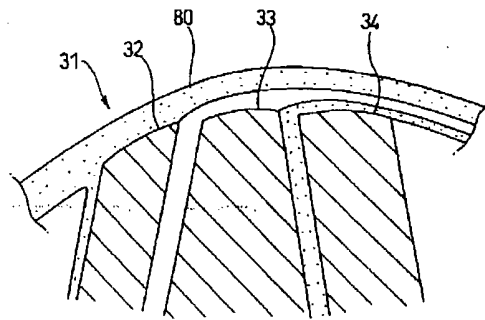
【図1】



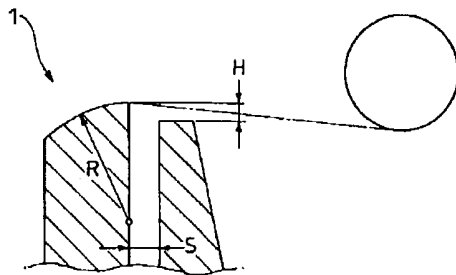
【図2】



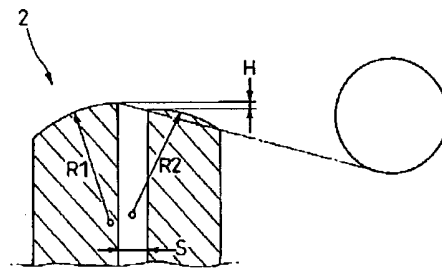
【図3】



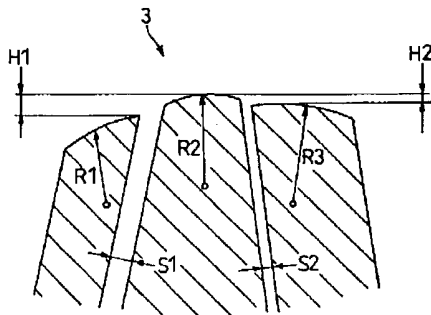
【図4】



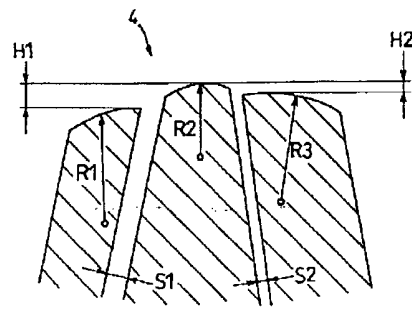
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 柴田 徳夫
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4D075 AC04 AC96 AE06 CA47 DA04
DB48 DC28 EA02 EA05 EC10
5D112 AA03 AA06 AA11 CC02 CC08
CC10